

## **Translation of the Claims**

Publication number: **JP62-223065A**

Date of publication of application: October 1, 1987

Application number: JP61-64085

Date of filing: March 24, 1986

Inventors: Yoshiyuki YASUTOMI and Kosuke NAKAMURA

Assignee: HITACHI LTD.

### **COMPOSITE CERAMIC SINTERED COMPACT**

1. A composite ceramic sintered compact having a porosity of 5 to 30%, comprising  $\alpha$ -SiC particles reinforced with  $\alpha$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> particles,  $\beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> particles or whiskers.
2. A composite ceramic sintered compact of claim 1, wherein the  $\alpha$ -SiC particles are fine particles having an average particle diameter of 100  $\mu$ m or less.
3. A composite ceramic sintered compact of claim 1, wherein the composition ratio of SiC to Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> is between 1 : 1 to 1 : 9.
4. A composite ceramic sintered compact of claim 1, wherein the  $\alpha$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> particles,  $\beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> particles or whiskers are a product obtained by heating fine metallic silicone of 5  $\mu$ m or less in average particle diameter .

## ⑫ 公開特許公報(A)

昭62-223065

⑤ Int.Cl.<sup>4</sup> 識別記号 庁内整理番号 ⑬ 公開 昭和62年(1987)10月1日  
 C 04 B 35/56 1 0 1 F-7158-4G  
 35/58 1 0 2 G-7158-4G  
 E-7158-4G 審査請求 未請求 発明の数 1 (全6頁)

⑭ 発明の名称 複合セラミックス焼結体

⑮ 特 願 昭61-64085

⑯ 出 願 昭61(1986)3月24日

⑰ 発 明 者 安 富 義 幸 日立市久慈町4026番地 株式会社日立製作所日立研究所内  
 ⑱ 発 明 者 中 村 浩 介 日立市久慈町4026番地 株式会社日立製作所日立研究所内  
 ⑲ 出 願 人 株式会社日立製作所 東京都千代田区神田駿河台4丁目6番地  
 ⑳ 代 理 人 弁理士 小川 勝男 外2名

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

複合セラミックス焼結体

## 2. 特許請求の範囲

1.  $\alpha$ -SiC粒子を $\alpha$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>、 $\beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>の粒子またはウイスカで互いに固結させた気孔率が5〜30%の複合セラミックス焼結体。
2. 特許請求の範囲第1項において、 $\alpha$ -SiC粒子は平均粒径100 $\mu$ m以下の微細な粒子であることを特徴とする複合セラミックス焼結体。
3. 特許請求の範囲第1項において、SiCとSi<sub>3</sub>N<sub>4</sub>の組成比は、1:1から1:9であることを特徴とする複合セラミックス焼結体。
4. 特許請求の範囲第1項において、 $\alpha$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>、 $\beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>の粒子またはウイスカは、平均粒径5 $\mu$ m以下の微細な金属Siの加熱処理生成物であることを特徴とする複合セラミックス焼結体。

## 3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は、複合セラミックス焼結体に係り、特に従来の反応焼結法より焼結時の寸法変化が小さく、かつ高強度、耐熱衝撃性、耐蝕性を必要とする構造物材料に関する。

〔従来の技術〕

一般に、エンジンやタービンなどの構造物に適するエンジニアリングセラミックとしてSi<sub>3</sub>N<sub>4</sub>やSiCが考えられている。その焼結技術として常圧焼結法、加圧焼結法、反応焼結法などがある。この中で常圧焼結法、加圧焼結法は焼結による収縮が15から20%近くもあるために、変形が生じ、高度な技術が必要である。

他方、反応焼結法は他の方法に比べて焼結による収縮が小さいが強度や耐熱衝撃性を高めるのが難しい。また、焼結時の収縮率が小さいといつても特開昭58-140375号公報に示すように1〜1.5%あり、加工コストを下げるには更に焼結時の収縮率を小さくして高寸法精度にする必要がある。

そこで、現在耐火物として使用されている

Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>結合SiC組成物を耐熱構造物材料に適

用することにより焼結時の寸法収縮率が極めて小さい高寸法精度の焼結体を得ることが可能であると考えられる。しかし、従来の $\text{Si}_3\text{N}_4$ 結合 $\text{SiC}$ 組成物は、機械的強度が不十分であり機械構造用材料として使用するには不適当である。したがって、構造用材料に適合するには高強度で、かつ焼結時の寸法変化を小さくすることが重要である。これまでこれに対処できる技術がなく、実用的なものがない。

〔発明が解決しようとする問題点〕

上記従来技術は、強度及び焼結時の寸法変化の点について配慮されておらず、機械構造用材料として使用できなかった。

本発明の目的は、焼結時の寸法変化が小さくかつ強度を高め構造用材料として適用できるようにした複合セラミックスを提供することにある。

〔問題点を解決するための手段〕

本発明を概説すれば、本発明は複合セラミックス焼結体に関する発明であつて、上記目的は、 $\alpha$ - $\text{SiC}$ 粒子を $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ 、 $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ の粒

子またはウイスカで互いに固結させることに達成される。

本発明において、 $\text{SiC}$ 粒子を $\alpha$ - $\text{SiC}$ 粒子とする理由は、立方晶の $\beta$ - $\text{SiC}$ 粒子より、六方晶の $\alpha$ - $\text{SiC}$ 粒子の方が、 $\text{Si}_3\text{N}_4$ 相との結合強度が大きいからである。なぜなら、 $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ 、 $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ は結晶構造が六方晶であるために同じ結晶構造である $\alpha$ - $\text{SiC}$ の方が界面の結合強度が大きくなるためであると考えられる。

本発明において、 $\alpha$ - $\text{SiC}$ 粒子を $100\mu\text{m}$ 以下とする理由は、 $\text{SiC}$ 粒子はへき開しやすいので $100\mu\text{m}$ より大きくなると機械的強度が低くなるからである。

本発明において、 $\text{SiC}$ と $\text{Si}_3\text{N}_4$ の組成比を $1:1\sim 1:9$ とする理由は、 $\text{SiC}$ が $\text{Si}_3\text{N}_4$ より多くなると、 $\text{SiC}$ 粒子を $\text{Si}_3\text{N}_4$ 粒子で結合しきれなくなり機械的強度が低下する。そして $\text{SiC}$ が $\text{Si}_3\text{N}_4$ に対して $1:9$ より少なくなると耐熱衝撃性が低下するからである。

本発明において、気孔率を $5\sim 30\%$ とする理由は、気孔率が $30\%$ を超えると強度が小さく、また気孔率を $5\%$ より小さくするのは、本発明の焼結方法では困難なためである。なぜなら、 $\alpha$ - $\text{SiC}$ と金属 $\text{Si}$ からなる成形体を窒化性ガス雰囲気下で焼結し金属 $\text{Si}$ が窒化性ガスと反応して $\text{Si}_3\text{N}_4$ 相に変化して、 $\alpha$ - $\text{SiC}$ 粒子を結合するためには、窒化性ガスが成形体中を通過する通気孔が必要であるからである。

本発明において、金属 $\text{Si}$ の平均粒径を $5\mu\text{m}$ 以下とする理由は、平均粒径が $5\mu\text{m}$ よりも大きくなると窒化時間が長くなると共に残留 $\text{Si}$ が存在するようになるからであると共に、金属 $\text{Si}$ の分散が良好なので成形体の相対密度が向上し、焼結による寸法変化を $0.3\%$ 以内という従来にない高寸法精度にできるからである。

〔作用〕

本発明では、 $\alpha$ - $\text{SiC}$ 粒子を $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ 、 $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ の粒子またはウイスカで互いに固結させることにより、高寸法精度、高強度の焼結体

が得られるので複雑形状の構造用材料への利用範囲を拡大するものである。

〔実施例〕

以下、本発明を実施例により更に具体的に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されない。

実施例1

平均粒径 $0.9\mu\text{m}$ の金属 $\text{Si}$ 粉末60部と平均粒径 $16\mu\text{m}$ の $\alpha$ - $\text{SiC}$ 粉末40部をメタノールと一緒にボットミルで混合、乾燥した後、ポリエチレン系ワックスを9部添加して、 $150^\circ\text{C}$ で加圧ニーダを用いて5時間混練した。そして混練物を破砕し、 $150^\circ\text{C}$ 、 $1000\text{kgf/cm}^2$ の条件で $\phi 40\text{mm} \times 10\text{mm}$ のものを成形した。成形体のワックス分を除却するために $30^\circ\text{C/h}$ で $500^\circ\text{C}$ まで加熱した。そして、窒素ガス中、 $1450^\circ\text{C}$ まで段階的に長時間かけて加熱処理し、焼結体を得た。

焼結後の焼結体の相対密度は $90\%$ 、寸法変化率は、 $0.15\%$ であつた。この焼結体の試験結果を第1表に示す。ここで、耐熱衝撃抵抗性は、焼

第 2 表

試料	常温曲げ 強さ (kgf/mm <sup>2</sup> )	1200℃曲 げ強さ (kgf/mm <sup>2</sup> )	熱衝撃 値 (回)	寸法変 化率 (%)	耐 蝕 性	
					H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	HNO <sub>3</sub>
比 較 例	20.1	19.5	30	0.52	全く 侵され ない	全く 侵され ない

これより、 $\beta$ -SiC粉末を用いると $\alpha$ -SiC粉末を用いたものと比較して強度が低下していることが分る。従つて、本発明品はすぐれていることが分る。

## 実施例 2

実施例 1 と同様にして金属 Si 粉末、 $\alpha$ -SiC 粉末の粒径を変えて焼結した結果を第 3 表に示す。

結体を 1200℃で 30 分間保持した後、水中に急した。そして亀裂を見出すまで反復した回数を示す。

第 1 表

試料 No	常温曲げ 強さ (kgf/mm <sup>2</sup> )	1200℃曲 げ強さ (kgf/mm <sup>2</sup> )	熱衝撃 値 (回)	寸法変 化率 (%)	耐 蝕 性	
					H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	HNO <sub>3</sub>
1	37.2	36.5	48	0.15	全く 侵され ない	全く 侵され ない

これより、本発明品は、高寸法精度、高強度、かつ耐熱衝撃性、耐蝕性にすぐれていることが分る。

比較のために、 $\alpha$ -SiC 粉末のかわりに  $\beta$ -SiC 粉末を用いて同様に試料を作製した結果を第 2 表に示す。

第 3 表

	原料粒径 ( $\mu$ m)		常温曲げ 強さ (kgf/mm <sup>2</sup> )	1400℃ 曲げ強さ (kgf/mm <sup>2</sup> )	熱衝撃 値 (回)	寸法変 化率 (%)	備 考
	Si	SiC					
本 発 明 品	0.5	16	37.5	36.1	48	0.12	残留Siなし
	0.9	16	37.2	36.5	48	0.15	"
	2.1	16	35.1	35.2	47	0.15	"
	4.0	16	34.1	34.0	48	0.15	"
	5.0	16	30.1	32.2	47	0.30	"
比 較 例	6.0	16	20.2	15.8	40	0.93	残留Siあり
	7.1	16	20.5	13.6	39	1.12	残留Siあり
本 発 明 品	0.9	0.6	35.2	34.8	45	0.16	残留Siなし
	0.9	4.1	35.8	35.1	43	0.21	"
	0.9	16	37.2	36.5	48	0.15	"
	0.9	32	32.1	32.2	49	0.12	"
	0.9	63	32.5	31.8	53	0.12	"
	0.9	98	30.1	30.5	47	0.11	"
比 較 例	0.9	106	20.2	21.2	47	0.13	"
	0.9	121	19.5	17.5	48	0.10	"

第 1 図に、 $\alpha$ -SiC 粒径と曲げ強さの関係を示す。また第 2 図に金属 Si 粒径と曲げ強さの関係を示す。

これから、金属 Si が 5  $\mu$ m より大きくなると焼結体中に残留 Si が存在するために強度が小さいことが分る。また 1400℃の高温での強度が低下していることが分る。そして、 $\alpha$ -SiC 粒子が 100  $\mu$ m より大きくなると強度が低下しているのが分る。以上より、本発明品は、高寸法精度、高強度、耐熱性、耐熱衝撃性にすぐれていることが分る。

## 実施例 3

実施例 1 と同様にして金属 Si と  $\alpha$ -SiC の原料配合比をかえて焼結体中の Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 相と  $\alpha$ -SiC 相の組成比を変えた場合の結果を第 4 表に示す。

第 3 図に、 $\alpha$ -SiC/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 組成比と曲げ強さの関係を示す。また第 4 図に、 $\alpha$ -SiC/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 組成比と焼結時寸法変化率の関係を示す。

第 4 表

	焼結体組成比 (%)		常温曲げ 強さ (kgf/mm <sup>2</sup> )	1400℃と曲 げ強さ (kgf/mm <sup>2</sup> )	熱衝撃 値 (回)	寸法変化 率 (%)
	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	α-SiC				
本 発 明 品	50	50	34.1	34.7	49	0.12
	60	40	37.2	36.5	48	0.15
	70	30	37.1	36.8	48	0.15
	80	20	38.2	38.1	40	0.21
	90	10	40.1	38.2	37	0.23
比 較 例	10	90	10.2	10.3	35	0.07
	20	80	15.6	14.1	35	0.08
	30	70	17.3	18.7	38	0.09
	40	60	23.1	22.8	45	0.10
	93	7	41.2	37.5	30	1.00
	95	5	41.3	37.6	30	1.21
	100	0	41.5	38.1	27	1.53

これから、α-SiCがSi<sub>3</sub>N<sub>4</sub>に対して1：1より多くなると高寸法精度になるが、強度が低くなっている。また1：9より少ないと強度は大

きより、気孔量が30%より多くなると強度が低下することが分る。

## 実施例5

平均粒径0.9 μmの金属Siと平均粒径0.5～100 μmのα-SiC粒子の組み合わせについて実施例1と同様に試験した結果を第6表に示す。

第 6 表

試料	配 合 (部)			常温曲げ 強さ (kgf/mm <sup>2</sup> )	1400℃と 曲げ強さ (kgf/mm <sup>2</sup> )	熱衝 撃値 (回)	寸法変化 率 (%)
	金属Si (粒径)	α-SiC (粒径)	α-SiC (粒径)				
本 発 明 品	60 (0.9 μm)	30 (16 μm)	10 (0.5 μm)	37.5	37.2	48	0.15
	"	30 (0.5 μm)	10 (42 μm)	35.6	34.1	49	0.15
	"	20 (0.5 μm)	20 (100 μm)	32.5	32.1	49	0.14
	"	30 (2 μm)	10 (6 μm)	36.9	34.2	50	0.12
	"	35 (16 μm)	5 (52 μm)	32.5	30.9	50	0.12

きいが寸法精度が悪くなると共に耐熱衝撃性が悪いことが分る。従つて、本発明品は、高寸法精度、高強度、耐熱性、耐熱衝撃性にすぐれていることが分る。

## 実施例4

実施例1と同様にして、成形用バインダ量を交えて変形、焼結して得られた気孔率の異なる焼結体について同様に試験した結果を第5表に示す。第5図に気孔率と曲げ強さの関係を示す。

第 5 表

	焼結体組成比 (%)		気孔 率 (%)	常温曲げ 強さ (kgf/mm <sup>2</sup> )	1400℃と 曲げ強さ (kgf/mm <sup>2</sup> )	熱衝撃 値 (回)	寸法変化 率 (%)
	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	α-SiC					
本 発 明 品	60	40	5	41.2	40.5	49	0.16
	"	"	10	37.2	36.5	48	0.15
	"	"	20	33.5	33.4	48	0.12
	"	"	25	30.2	30.5	49	0.12
	"	"	30	25.6	24.8	49	0.13
比 較 例	"	"	35	15.4	15.8	49	0.12
	"	"	40	10.4	11.2	49	0.12
	"	"	50	8.8	7.9	51	0.12

## 実施例6

平均粒径1 μmの金属Si粉末70部と平均粒径16 μmのα-SiC粉末30部に結合剤として有機珪素高分子化合物をキシレンと一緒にボツトミルで混合、乾燥した後、150℃、1000 kgf/cm<sup>2</sup>の条件でφ40 mmに加温成形した。そして、窒素とアンモニアの混合雰囲気中で1100℃から1500℃まで段階的に長時間加熱した。そして、焼結体の各特性を求めた結果を第7表に示す。

第 7 表

金属Si 1 $\mu$ m	$\alpha$ -SiC 16 $\mu$ m	有機珪素高分子化合物 (部)	常温曲げ強さ (kgf/mm <sup>2</sup> )	1400℃曲げ強さ (kgf/mm <sup>2</sup> )	熱衝撃値 (回)	寸法変化率 (%)
70部	30部	シリコンイミド化合物 分子量: 1500 (10)	412	402	49	0.18
"	"	ポリシラン化合物 分子量: 5000 (5)	401	385	49	0.15
"	"	ポリシラン化合物 分子量: 2500 (15)	381	375	50	0.21
"	"	ポリシル化合物 分子量: 1000 (10)	385	381	50	0.19

本発明において、成形用バインダは、ポリビニルブチラールやポリエチレンなどの有機高分子化合物、シリコンイミド化合物やポリシラン化合物などの有機珪素高分子化合物、熱可塑性樹脂、可塑剤、潤滑剤などを2～20部添加し、成形体の相対密度を60%以上とするのが好ましい。

本発明において、成形体は窒素及び／又はアンモニアに、必要に応じて水素、アルゴンを加えた還元性ガス雰囲気中で最低で1350℃、最高で1600℃まで加熱する。ここで、金属Si、 $\alpha$ -SiCは市販のものをそのままで、ミルなどにより粉砕した丸みを選びた粒子を使用してもよい。

## 実施例7

平均粒径0.5 $\mu$ mの金属Si粉末60部と平均粒径10 $\mu$ mの $\alpha$ -SiC粉末40部にシリコンイミド化合物を15部混練し原料とした。この原料を射出成形を用いて第6図に示すようなターボチャージャロータの成形体を作製した。この成形体を窒素雰囲気中、1100℃から1550℃

まで長時間加熱した。得られたターボチャージャロータの特性を第8表に示す。

第 8 表

	曲げ強さ(kgf/mm <sup>2</sup> )		焼結時寸法変化率 (%)	500m/s 全周運転
	常温	1400℃		
本発明	44	43	0.23	破損せず
比較例	65	25	18.5	"

比較のために常圧焼結サイアロンのターボチャージャロータの特性を示す。

このように本発明品は、1400℃の高温においても曲げ強さが低下せず、また焼結時の寸法変化率が小さいので、製品の寸法ばらつきをおさえることができ、加工コストも従来の半分以下になると考えられ、量産品に適していることが判った。  
〔発明の効果〕

本発明では、平均粒径5 $\mu$ m以下の金属Siから生成した $\alpha$ -SiC粒子を $\alpha$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>、 $\beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>の粒子またはウエスカで互いに固結させることにより、焼結による寸法変化が従来の反応

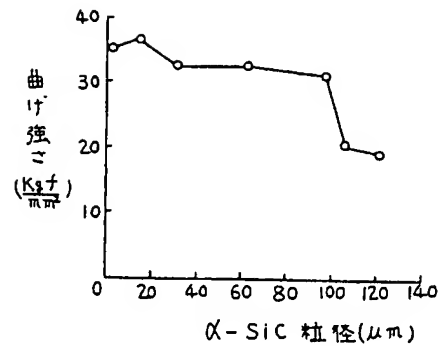
焼結法のものより小さく、高強度の複合セラミックス焼結体を得ることができるので、加工コストが大幅に下がり、エンジンやタービンなどの複雑形状の構造用材料などの利用範囲を拡大することができるという顕著な効果が奏せられる。

#### 4. 図面の簡単な説明

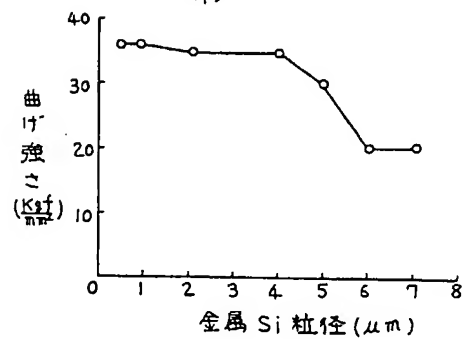
第1図は本発明の一実施例における $\alpha$ -SiC粒径と曲げ強さの関係を示す説明図、第2図は同じく金属Si粒径と曲げ強さの関係を示す説明図、第3図は同じく $\alpha$ -SiC/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>組成比と曲げ強さの関係を示す説明図、第4図は同じく $\alpha$ -SiC/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>組成比と焼結時寸法変化率の関係を示す説明図、第5図は同じく焼結体の気孔率と曲げ強さの関係を示す説明図、第6図は本発明になるターボチャージャロータの平面図と断面図である。

代理人 弁理士 小川勝男

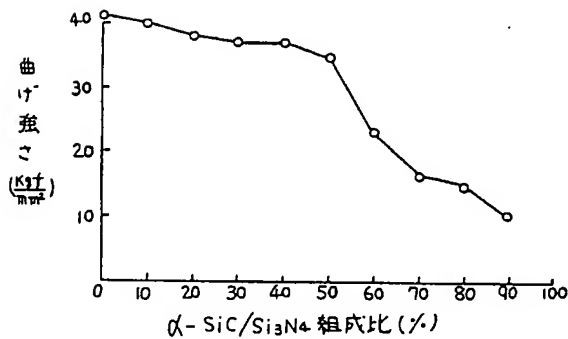
第1図



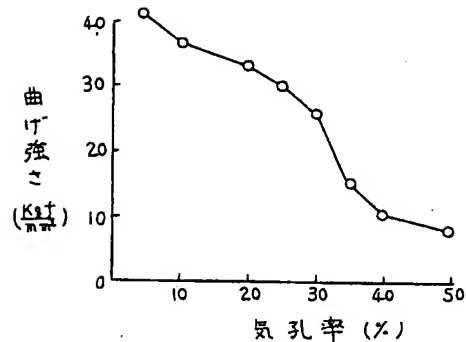
第2図



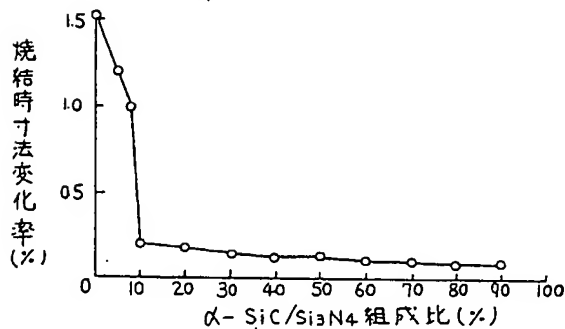
第3図



第5図



第4図



第6図

